

# PATENT ABSTRACTS OF JAPAN

(11)Publication number : 09-230626

(43)Date of publication of application : 05.09.1997

---

(51)Int.Cl.

603G 9/087

---

(21)Application number : 08-058202

(71)Applicant : FUJI XEROX CO LTD

(22)Date of filing : 22.02.1996

(72)Inventor : HARA TAKASHI  
OSAKABE HIDEYORI

---

(54) TONER FOR DEVELOPMENT OF ELECTROSTATIC CHARGE IMAGE AND MANUFACTURE OF TONER

(57)Abstract:

PROBLEM TO BE SOLVED: To establish a manufacturing method for a toner for electrostatic charge image development, which can easily control the form of particles amorphous and make uniform the particle size.

SOLUTION: Polymer and pigment are mixed with a solvent A which can be dissolved in water to a minor extent, and the obtained composition is dispersed in an aqueous medium containing inorganic dispersing agent, and thereupon either water is added to the suspension liquid prepared in this manner or a medium B soluble both in the water and solvent A is added so as to remove the solvent A from oil drops. Thus a toner for electrostatic charge image development having amorphous form is manufactured.

---

## LEGAL STATUS

[Date of request for examination]

[Date of sending the examiner's decision of rejection]

[Kind of final disposal of application other than the examiner's decision of rejection or application converted registration]

[Date of final disposal for application]

[Patent number]

[Date of registration]

[Number of appeal against examiner's decision of rejection]

[Date of requesting appeal against examiner's decision of rejection]

[Date of extinction of right]

(19) 日本国特許庁 (J P)

## (12) 公開特許公報 (A)

(11) 特許出願公開番号

特開平9-230626

(43) 公開日 平成9年(1997)9月5日

(51) Int.Cl. <sup>4</sup>	識別記号	庁内整理番号	F I	技術表示箇所
G 0 3 G 9/087			G 0 3 G 9/08	3 8 1

審査請求 未請求 請求項の数 3 F D (全 7 頁)

(21) 出願番号	特願平8-58202	(71) 出願人	000005496 富士ゼロックス株式会社
(22) 出願日	平成8年(1996)2月22日		東京都港区赤坂二丁目17番22号
		(72) 発明者	原 敬 神奈川県南足柄市竹松1600番地 富士ゼロックス株式会社内
		(72) 発明者	長ヶ部 英資 神奈川県南足柄市竹松1600番地 富士ゼロックス株式会社内
		(74) 代理人	弁護士 渡部 剛 (外1名)

## (54) 【発明の名称】 静電荷像現像用トナー及びその製造方法

## (57) 【要約】

【課題】 粒子の形状を容易に不定形に制御できるとともに、その粒子径を均一にする静電荷像現像用トナーの製造方法を提供する。

【解決手段】 水に僅かに溶解する溶媒Aにポリマー及び着色剤を混合する工程、得られた組成物を無機分散剤を含む水系媒体中に分散する工程及び得られた懸濁液に水を添加するか、または、水と該溶媒Aとの両方に溶解する溶媒Bを添加することにより、油滴中の該溶媒Aを除去する工程を有することにより不定形静電荷像現像用トナーを製造する。

## 【特許請求の範囲】

【請求項 1】 水に僅かに溶解する溶媒 A にポリマー及び着色剤を混合する工程、得られた組成物を無機分散剤を含む水系媒体中に分散する工程及び得られた混合液に、水を添加して該溶媒 A を除去する工程を有することを特徴とする不定形静電荷像現像用トナーの製造方法。

【請求項 2】 水に僅かに溶解する溶媒 A にポリマー及び着色剤を混合する工程、得られた組成物を無機分散剤を含む水系媒体中に分散する工程及び得られた混合液に、水と該溶媒 A との両方に溶解する溶媒 B を添加して該溶媒 A を除去する工程を有することを特徴とする不定形静電荷像現像用トナーの製造方法。

【請求項 3】 請求項 1 または請求項 2 に記載の製造方法により得られてなることを特徴とする不定形静電荷像現像用トナー。

## 【発明の詳細な説明】

## 【0001】

【発明の属する技術分野】本発明は、ポリマー及び着色剤を含有する静電荷像現像用トナー及びその製造方法に関する。

## 【0002】

【従来の技術】従来より、静電荷像現像用トナーを含むポリマー微粒子を製造する方法としては、幾つか知られている。その中には、モノマーを出発原料として、例えば、懸濁重合法、乳化重合法、シード重合法または分散重合法等の重合反応により、直接ポリマー微粒子を製造する方法がある。しかし、これらの重合法で製造されるポリマー微粒子は、残存モノマー及び界面活性剤の除去が難しいこと、不溶材料の内包が難しいこと、得られるポリマーの種類及び粒径範囲が限定されること等の欠点がある。

【0003】また、あらかじめ重合によって作製したポリマーを微粒子化することにより、ポリマー微粒子を製造する方法がある。その中で、溶融混練粉砕法は、あらかじめ粗粉砕したポリマーを、機械回転式又はジェット式等の微粉砕機を用いて粉砕し、その後分級することによりポリマー微粒子を得る方法である。この方法は、現在最も多く使われているトナーの製造方法であって、得られるポリマー微粒子は、粒子径が不均一である等の欠点がある。

【0004】溶解ポリマースプレー法は、あらかじめ溶媒に溶解したポリマー溶液を霧状に噴霧することにより粒子化する方法であり、この方法により製造されるポリマー微粒子は粒径が均一にならないこと及び製造装置が大きくなる等の欠点がある。溶解ポリマー抽出法は、あらかじめ溶媒に溶解したポリマー溶液に該溶媒を添加するか、または、あらかじめ溶媒に加熱溶解させたポリマー溶液を冷却することにより、ポリマー粒子を析出させる方法である。この方法では、形状の制御が難しいこと及びポリマー種と溶媒種の選定が難しい等の欠点があ

る。溶融ポリマー懸濁法は、加熱溶融したポリマーをその融点以上に加熱した媒体中に分散、冷却することにより、ポリマー粒子を得る方法であり、この方法においては、媒体が水系であると殆どの場合に加圧を必要とするし、また、油系であると洗浄が難しくなること及び形状の制御が難しいこと等の欠点がある。

【0005】さらに、溶解ポリマー懸濁法（溶解懸濁法）は、特公報 38-2095号公報、特公報 61-28688号公報及び特開昭 63-25664号公報等に開示されているように、あらかじめ溶媒に溶解したポリマー溶液（トナー溶液）を水系媒体中に分散し、これを加熱または減圧等によって溶媒を除去することにより、粒子化する方法であり、上述した従来の方法の中では、工業化に最適な方法と考えられる。しかしながら、上記した溶解懸濁法では、得られるポリマー微粒子について、その形状を制御すること及びその粒径を均一にするという点においては、未だ十分なものではない。

## 【0006】

【発明が解決しようとする課題】本発明は、従来技術における上記のような実情に鑑みてなされたものである。すなわち、本発明の目的は、ポリマー及び着色剤を含有する混合溶液を用いて、その微粒子の形状を容易に制御し、その粒径を均一にした不定形静電荷像現像用トナー及びその製造方法を提供することにある。

## 【0007】

【課題を解決するための手段】本発明者等は、溶解懸濁法によるポリマー及び着色剤を含有する静電荷像現像用トナーの製造方法について鋭意検討した結果、それらの粒子の形状を制御する工程において、（1）懸濁工程で得られた分散懸濁液に過剰の水を加えて、油滴粒子中の溶媒をすべて抽出することにより、粒子の形状を不定形に制御するのに有効であることを見出し、また、（2）懸濁工程で得られた分散懸濁液に、水と水に僅かに溶解する溶媒の両方に溶解する溶媒を加えて、油滴粒子中の溶媒をすべて抽出することにより、粒子の形状を不定形に制御するのに有効であることを見出し、本発明を完成するに至った。

【0008】すなわち、本発明の不定形静電荷像現像用トナーの製造方法は、水に僅かに溶解する溶媒 A にポリマー及び着色剤を混合する工程、得られた組成物を無機分散剤を含む水系媒体中に分散する工程及び得られた混合液に、水を添加して該溶媒 A を除去する工程を有することを特徴とする。また、本発明の不定形静電荷像現像用トナーの他の製造方法は、水に僅かに溶解する溶媒 A にポリマー及び着色剤を混合する工程、得られた組成物を無機分散剤を含む水系媒体中に分散する工程及び得られた混合液に、水と該溶媒 A との両方に溶解する溶媒 B を添加して該溶媒 A を除去する工程を有することを特徴とする。

## 【0009】

【発明の実施の形態】以下、本発明の実施の形態について詳細に説明する。本発明における不定形静電荷像現像用トナーの製造方法について説明する。本発明では、最初の工程において、ポリマー及び着色剤、さらにはトナー粒子に通常添加される離型剤及び帯電制御剤等を適宜配合したものを、水に僅かに溶解する溶媒Aと混合することが必要である。その配合物は、ポリマーにあらかじめ着色剤、離型剤及び帯電制御剤等を溶融混練させたものでもよいし、また、ポリマーを溶解させた後、それを

【0010】本発明に用いるポリマーとしては、ステレン-アクリル共重合体、ポリエステル樹脂、ケトン樹脂、エポキシ樹脂、ポリオレフィン樹脂及びその他に静電荷像現像用トナーの結着樹脂として使用される公知の熱可塑性樹脂をあげることができる。本発明に用いる着色剤としては、カーボンブラック、磁性青、シアン、マゼンタ、イエロー、その他トナー粒子の着色剤として公知のものをあげることができる。また、離型剤としては、ポリエチレン、ポリプロピレン等の低分子量ポリオレフィン類、その他の静電荷像現像用トナー用として公知のものをを用いることができる。また、帯電制御剤としては、4級アンモニウム塩化合物、その他の静電荷像現像用トナー用として公知のものをを用いることができる。

【0011】本発明において、水に僅かに溶解する溶媒A（以下、単に「溶媒A」という。）としては、水に溶解する割合が約0～30重量％程度のものが用いられ、具体的には、酢酸メチル、酢酸エチル、酢酸プロピル等のエステル系溶剤、ジエチルエーテル等のエーテル系溶剤、メチルエチルケトン、メチルイソプロピルケトン、メチルソブチルケトン等のケトン系溶剤、トルエン等の炭化水素系溶剤、ジクロロメタン、クロロホルム、トリクロロエチレン等のハロゲン化炭化水素系溶剤等が用いられる。水を溶媒として用い、溶媒抽出により、形状制御を行う場合には、上記溶媒Aとしては、水に溶解する割合が0.5～30重量％程度のものが用いられる。水以外を溶媒として用い、溶媒抽出により、形状制御を行う場合には、溶媒Aとしては、水に溶解する割合が0～30重量％程度のものが用いられる。これらの溶媒の中では、工業化を行うにあたり、水に溶解する割合が約0～30重量％程度のものが好ましく、また、安全性及び生産性をも考慮すると、酢酸エチルが特に好ましい。

【0012】本発明の第2の工程は、上記混合工程で得られたトナー配合物混合溶液を水系媒体中に分散懸濁させる工程である。この分散懸濁工程では、強力な剪断力を付与できる装置を用いて、水系媒体中にトナー配合物混合溶液を分散懸濁させる。本発明における水系媒体は、水中に無機分散剤を分散させたものを使用すること

が必要である。無機分散剤は、ボールミルのようなメディア入り分散機、超音波分散機等を用いて水中に分散させる。無機分散剤として用いるものとしては、親水性のものが好ましく、具体的には、シリカ、アルミナ、チタニア、炭酸カルシウム、炭酸マグネシウム、リン酸三カルシウム、クレイ、ケイソウ土、ベントナイト等が使用できるが、特に、炭酸カルシウム、炭酸マグネシウム、リン酸三カルシウムが好ましい。これらの無機分散剤は、平均粒子径が10～1000nmの範囲のもので用いられ、特に好ましくは20～500nmの範囲のものである。また、これらの無機分散剤は、トナー100重量部に対し、1～500重量部の範囲で用いられ、特に好ましくは1～300重量部の範囲である。

【0013】本発明においては、これらの無機分散剤は、その粒子の表面がカルボキシル基を有する重合体で被覆されていることが好ましく、その被覆により、安定して粒子を製造することができる。カルボキシル基を有する重合体としては、VPO法等による数平均分子量で1000～20000程度のものが使用できる。分子量がこれより大きいと懸濁粒子表面への付着性が強すぎて粒子中に埋没し、また、分子量が小さすぎると分散性に対する寄与が少なくなる。本発明に使用されるカルボキシル基を有する重合体の具体例としては、アクリル酸系樹脂、メタクリル酸系樹脂、フマル酸樹脂、マレイン酸系樹脂等が代表的なものであるとしてあげられ、これらを構成するモノマーであるアクリル酸、メタクリル酸、フマル酸、マレイン酸等の単独重合体及びそれらと他のビニルモノマーとの共重合体も使用することができる。また、そのカルボキシル基は、ナトリウム塩、カリウム塩、マグネシウム塩等の金属塩であってもよい。

【0014】上記第2の分散懸濁工程において使用される強力な剪断力を付与できる装置としては、一般に乳化機、分散機として市販されているものであれば特に限定されるものではなく、例えば、ホモジナイザー（IKA社製）、ポリトリオン（キヤマティカ社製）、TKオートホモミキサー（特殊機化工業社製）等のパッチ式乳化機、エバマイルダ（荏原製作所社製）、TKパイプラインホモミキサー（特殊機化工業社製）、コロイドミル（神鋼バンテック社製）、スラッシャー（三井三池化工機社製）、トリゴナル型式微粉砕機、キャビトリオン（ユーロテック社製）、ファインフローミル（太平洋機工社製）等の連続式乳化機、マイクロフレイダイザー（みづほ工業社製）、ナノマイザー（ナノマイザー社製）、APVゴウリン（ゴウリン社製）等の高圧乳化機、膜乳化機（冷化工業社製）等の膜乳化機、パイプミキサー（冷化工業社製）等の振動式乳化機、超音波ホモジナイザー（ブランソン社製）等の超音波乳化機等とをあげることができる。

【0015】本発明の第3の工程は、粒子の形状を制御する工程であって、上記分散懸濁工程で生成した分散懸

濁液中の溶媒を除去する。この形状制御工程では、分散懸濁工程で得られた分散懸濁液に油滴粒子中の溶媒がすべて抽出されるのに必要な量以上の水を添加する、または、分散懸濁工程で得られた分散懸濁液に水と溶媒の両方に溶解する溶媒Bを添加することにより、分散懸濁液の粒子中の溶媒を除去するものであり、溶媒はその全部が水、または水と有機溶媒の混合液に抽出されて粒子から除去される。本発明において、分散懸濁液に過剰の水または溶媒Bを添加すると、液滴中の溶媒Aは早い速度で抽出される。この時粒子の体積は収縮するが、粒子表面の無機分散剤は残り、凹凸形状を形成すると考えられる。

【0016】本発明において、水と溶媒Aとの両方に溶解する溶媒Bとしては、メタノール、エタノール、1-プロパノール、*t*-ブチルアルコール、アセトン等が用いられる。油滴粒子中の溶媒が、すべて抽出される水、または水と溶媒Aとの両方に溶解する溶媒Bの量は、一般的なポリマーの再沈殿に用いられる公知の方法と同様に分散懸濁液の約20倍以上を用いることが好ましい。特に、水系媒体または水系溶媒としては、水を用いるときに粒度が均一になることから、水を用いることが好ましい。水を使用する場合には、一般にイオン交換水、蒸留水または純水が用いられる。

【0017】本発明においては、必要に応じて以下の工程を行う。まず、上記各工程を経て得られた生成物から水系媒体を除去、洗浄する工程である。この洗浄工程では、前工程（第3工程）で生成したトナー粒子懸濁液を酸処理して無機分散剤を溶解させ、その後で洗浄を行\*

【混合工程】

スチレン-n-ブチルアクリレート樹脂 90部  
(共重合比77:23、Mn=14000、Mw=26000、溶液重合により作製)

カーボブラック（キャボット社製） 5部  
ポリプロピレン（分子量約8000、三井石油化学社製） 5部

上記成分をパンバリーミキサー（神戸製鋼社製）により、混練して分散物とした。この分散物100部を酢酸エチル400部中に投入し、これを20℃において2時間攪拌することにより、スチレン-n-ブチルアクリレ※

【分散懸濁工程】

アクリル酸-マレイン酸共重合体（数平均分子量4000）が被覆された炭酸カルシウム（平均粒子径80nm、丸尾カルシウム社製） 10部  
イオン交換水 100部

上記成分を超音波分散機に導入し、これを攪拌して生成した溶液を、水系媒体とした。得られた水系媒体220gをホモジナイザー（IKA社製）により1000rpmで攪拌している中に、上記ポリマー混合溶液100gをゆっくりと投入し、投入後2分間攪拌した後、停止して分散懸濁液320gを得た。

【0021】【形状制御工程】分散懸濁工程で生成した分散懸濁液のうち30gに、油滴粒子中の酢酸エチルが

\*うが、酸処理の後に、アルカリ処理を追加してもよい。

さらに、その次の工程は、脱水、乾燥、篩分け及び外添する工程である。これらの工程では、前工程で生成した分散懸濁液を脱水、乾燥、篩分け及び外添を行うことにより静電荷像現像用トナーとするものである。これらの工程においては、トナーが凝集を起こさない方法である限り、脱水、乾燥、篩分け及び外添には如何なる方法で行ってもよい。また、外添剤としては、平均粒子径が5〜50nmのシリカ、チタニア、アルミナ等の流動化剤や、0.05〜5μmのスチレン、メチルメタクリレート、フッ化ビニリデン等の樹脂微粒子や酸化セリウム、硫化モリブデン等のクレーニング助剤、研磨材、潤滑剤等を用いることができる。

【0018】

【実施例】以下、実施例により本発明を詳細に説明するが、本発明は、これら実施例に何ら限定されるものではない。以下の説明に於て「部」はすべて「重量部」を意味する。なお、粒子の粒径及びその分布の測定には、コールターマルチサイザーII（コールター社製）を使用した。粒径は重量平均粒径であり、分布の広さの尺度は、GSD（Geometrical Standard Deviation）（重量50%径）／（重量84%径）で表した。この値は、1に近いほど粒径が単分散となる。一般に単分散粒子と言われているものは、GSD値が1.1前後のものである。また、得られた粒子の形状は、走査型電子顕微鏡（SEM）により観察した。

【0019】実施例1

※ト樹脂を溶解したトナー配合物混合溶液500部を得た。

【0020】

すべて抽出されるのに必要な量以上のイオン交換水570gを加えて1/20に希釈して、室温で攪拌し、10分間保持してトナー懸濁液600gを得た。

【洗浄工程】上記形状制御工程で得られた微粒子懸濁液600gに10規定塩酸40gを加え、さらに吸引濾過によるイオン交換水洗浄を4回繰り返した。

【乾燥工程】洗浄工程で得られた微粒子ケーキを真空乾燥機で解砕し、4.5μmメッシュで篩分して、静電荷像

現像用トナーを得た。得られたトナーの形状を図1に示す。

#### 【0022】実施例2

実施例1において、形状制御工程を下記の通りに変更した以外は実施例1と同一の操作を行なった。得られたトナーの形状を図2に示す。

〔形状制御工程〕分散懸濁工程で生成した分散懸濁液のうち30gに、水と酢酸エチルの両方に溶解するメタノール570g加えて1/20に希釈して、室温で攪拌し、10分間保持して、トナー懸濁液600gを得た。

#### 【0023】比較例1

実施例1において、形状制御工程を下記のとおりに変更したこと以外は実施例1と同一の操作を行った。得られ\*

\*たトナーの形状を図3に示す。

〔形状制御工程〕分散懸濁工程で生成した分散懸濁液のうち240gを攪拌しつつ50℃に昇温して2時間保持し、その後冷却してトナー懸濁液240gを得た。

#### 比較例2

一般の溶融混練粉砕トナーであって、Vivace400（富士ゼロックス社製）に使用されているトナーについて、その形状及び粒度分布を測定した。

【0024】上記各実施例及び比較例で得られたポリマー含有トナー微粒子について測定した結果を表1に示す。

【表1】

	形状制御 工程温度	溶媒希釈量	形状	平均粒径 ( $\mu\text{m}$ )	GSD
実施例1	室温 (25℃)	水で1/20 に希釈	不定形	9.7	1.30
実施例2	室温 (25℃)	メタノールで 1/20に希釈	不定形	9.8	1.30
比較例1	50℃	希釈せず	球形	10.1	1.29
比較例2	—	—	不定形	10.3	1.39

#### 【0025】

【発明の効果】本発明によれば、簡単な操作によって静電荷像現像用トナー粒子の形状を容易に所望の不定形に制御することができ、また、従来の粉砕法によるトナー粒子に比べて、粒度分布の狭い不定形静電荷像現像用トナーを容易に形成することが可能となる。

【図面の簡単な説明】

【図1】 実施例1の製造方法により得られた静電荷像現像用トナーの形状を示す電子顕微鏡写真である。

【図2】 実施例2の製造方法により得られた静電荷像現像用トナーの形状を示す電子顕微鏡写真である。

【図3】 比較例1の製造方法により得られた静電荷像現像用トナーの形状を示す電子顕微鏡写真である。

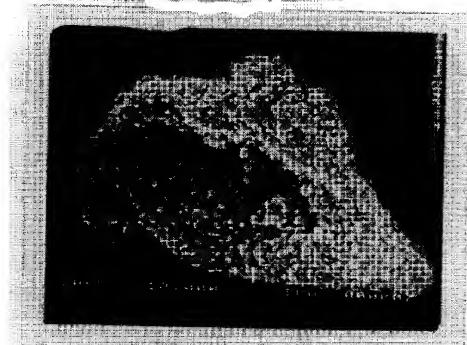
【図1】

図面代用写真



【図2】

図面代用写真



【図3】

図面代用写真

